

Bibliographic Information

Separation of dichlorobenzene isomers by adsorption on zeolites. Iwayama, Kazuyoshi; Watanabe, Masatoshi. (Toray Industries, Inc., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1999), 6 pp. CODEN: JKXXAF JP 11158093 A2 19990615 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 97-326854 19971128. CAN 131:31789 AN 1999:378430 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
JP 11158093 1997-326854	A2 19971128	19990615	JP

Priority Application

JP 1997-326854	19971128
----------------	----------

Abstract

M-dichlorobenzene m-(I) is isolated from mixts. of o-, m-, and p-I by adsorption of the mixts. on zeolites contg. K⁺ and Pb²⁺ at the ratio satisfying $2[Pb^{2+}]/[2[Pb^{2+}] + [K^{+}]] \times 100$ (A) = 5-30%. NaY zeolite was treated with KNO₃ followed by Pb(NO₃)₂ and heated at 500° to give PbKY zeolite (A = 7%). A mixt. of n-nonane, p-I, m-I, o-I, and 3,4-dichlorotoluene (II) (5:10:20:20:50) was applied to the zeolite to show adsorption selectivity $\alpha(o-I/m-I)$ 2.00, $\alpha(p-I/m-I)$ 1.55, and $\alpha(o-I/II)$ 1.38.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158093

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) IntCl⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 25/08

C 0 7 C 25/08

B 0 1 J 20/18

B 0 1 J 20/18

D

C 0 7 C 17/389

C 0 7 C 17/389

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-326854

(22) 出願日

平成9年(1997)11月28日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 岩山 一由

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 渡辺 正敏

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(54) 【発明の名称】 ジクロロベンゼン異性体の分離方法

(57) 【要約】

【課題】 o、mおよびp-ジクロロベンゼンを含むジクロロベンゼン異性体混合物からm-ジクロロベンゼンを効率よく、高純度で分離回収する。

$2 [Pb^{**}]$

$\times 100 = 6 \sim 30 (\text{当量}\%) \dots (1)$

$2 [Pb^{**}] + [K^{*}]$

【解決手段】 o、mおよびp-ジクロロベンゼンを含むジクロロベンゼン異性体混合物を吸着分離するにあたって、カリウムイオンおよび鉛イオンを式(1)

【数1】

で表される割合で含むゼオライトを吸着剤として、m-

ジクロロベンゼンを分離回収する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 o, mおよびp-ジクロロベンゼンを含むジクロロベンゼン異性体混合物を吸着分離するにあつて、

$$\frac{2[Pb^{2+}]}{2[Pb^{2+}] + [K^+]} \times 100 = 5 \sim 30 \text{ (当量\%)} \cdots (1)$$

$$2[Pb^{2+}] + [K^+]$$

で表される割合で含むゼオライトを吸着剤として、m-ジクロロベンゼンを分離回収することを特徴とするジクロロベンゼン異性体の分離方法。

【請求項2】 o, mおよびp-ジクロロベンゼンを含む

$$\frac{2[Pb^{2+}]}{2[Pb^{2+}] + [K^+]} \times 100 = 15 \sim 30 \text{ (当量\%)} \cdots (2)$$

$$2[Pb^{2+}] + [K^+]$$

で表される割合で含むゼオライトを吸着剤として、m-ジクロロベンゼンを分離回収することを特徴とするジクロロベンゼン異性体の分離方法。

【請求項3】 ゼオライトがフォージャサイト型ゼオライトであることを特徴とする請求項1または2記載のジクロロベンゼン異性体の分離方法。

【請求項4】 ゼオライトがY型ゼオライトであることを特徴とする請求項1または2記載のジクロロベンゼン異性体の分離方法。

【請求項5】 脱着剤としてジクロロトルエンを用いることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項記載のジクロロベンゼン異性体の分離方法。

【請求項6】 脱着剤が3, 4-ジクロロトルエンおよび/または2, 3-ジクロロトルエンであることを特徴とする請求項5記載のジクロロベンゼン異性体の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はジクロロベンゼン（以下DCBと略す）異性体混合物からある特定の異性体を分離する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 DCBは医薬、農薬の中間体原料として重要であるが、DCB異性体間の沸点が近い（o-体：



$$\frac{[Pb^{2+}]}{[Pb^{2+}] + 2[K^+]} \times 100 = 10 \sim 80 \text{ (モル\%)} \cdots (3)$$

$$[Pb^{2+}] + 2[K^+]$$

で表される割合で必須成分として含むゼオライトを吸着剤として用いて、m-DCBを分離回収することを特徴とするDCB異性体の分離方法が開示されている。

【0006】 上記式(3)は式(4)のように表現でき

て、カリウムイオンおよび鉛イオンを式(1)

【数1】

ジクロロベンゼン異性体混合物を吸着分離するにあつて、カリウムイオンおよび鉛イオンを式(2)

【数2】

180.4、m-体：173.0、p-体：174.1℃)ため、これらを単独で蒸留分離するのは非常に困難である。このうち、o-DCBは他のDCB異性体に比べて沸点がわずかながら高いので蒸留分離により回収することが出来るが、m-DCBを分離しようとすれば、p-DCBとの分離が非常に困難となる。

【0003】 o-, m-およびp-DCBを含むDCB異性体混合物からm-DCBを分離するための従来方法として、例えばp-DCBを晶析であらかじめ分離し、次いでo-DCBを蒸留で分離する方法がある。晶析法は設備的に多大のコストがかかる。また、o-DCBは蒸留で分離出来るとはいえ、m-DCB異性体との沸点差は小さく、多段の蒸留塔と多くの用役を必要とし経済的ではない。

【0004】 特定のゼオライト系吸着剤を用いて、o-, p-およびm-DCBを含むDCB異性体混合物からm-DCBを吸着分離する方法は特開昭53-105434、61-268636、特開平4-330025等を開示されている。m-DCB分離のための吸着分離性能の向上が経済性を高めるために望まれている。

【0005】

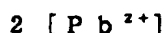
【発明が解決しようとする課題】 特開平4-330025号公報にはカリウムイオンおよび鉛イオンを式(3)

【数3】

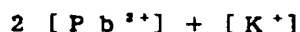
る。

【0007】

【数4】

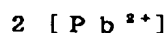


$$\frac{\quad}{\quad} \times 100 = 31 \sim 94 (\text{当量}\%) \quad \dots (4)$$

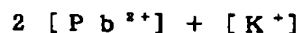


ここで $[Pb^{2+}]$ 、 $[K^+]$ はモルで表示した濃度である。

【0008】かかる組成を有するゼオライトからなる吸着剤はDCB異性体混合物からm-DCBを吸着分離により分離回収するのに優れた性能を有している。しかし、m-DCB吸着分離性能を向上させ、の生産性をさらに高めることは製造コストを低減させる上で産業上重要な課題である。



$$\frac{\quad}{\quad} \times 100 = 5 \sim 30 (\text{当量}\%) \quad \dots (1)$$



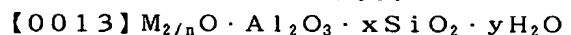
で表される割合で含むゼオライトを吸着剤として用い、m-DCBを分離回収することを特徴とするDCB異性体の分離回収方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】かかる分離回収に当たっては脱着剤が必要である。脱着剤は使用する吸着剤により適切な脱着剤がある。本発明に基づく吸着剤を用いてm-DCBを分離回収するには脱着剤としてジクロロトルエン（以下“DCT”と略す）が好ましい。

【0011】脱着剤として用いるDCTはDCBより反応性が高い。DCTが吸着剤上で分解反応あるいは脱塩酸に基づくカップリング反応を起こす恐れがある。本発明に基づく吸着剤は特開平4-330025号公報に開示された吸着剤に比べてDCTの反応が低いという特徴もあることが見いだされた。DCTの反応性が低いことは脱着剤の損失を低減させるだけでなく、反応で生成する生成物、例えばビフェニール誘導体等の高沸点化合物が少なく、これら微量生成物による吸着剤の経時的吸着性能低下を抑制する上でも効果がある。かかるDCTの反応は、ゼオライトにイオン交換で導入する2価金属イオンである鉛イオンが増大することによりゼオライトの酸性質が高くなることに起因していると推定される。

【0012】本発明に使用されるゼオライトとしてはフォージャサイト型ゼオライトが好ましく、特にY型ゼオライトが好ましく用いられる。フォージャサイト型ゼオライトは酸化物のモル比で表して下記に示す一般式を有する結晶性アルミノシリケートである。



ここで、Mは金属カチオン又はプロトンであり、nは金属またはプロトンの原子価である。xはシリカ/アルミナ比であり、xが3未満をX型ゼオライト、3以上をY

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは吸着剤について鋭意検討を重ねた結果、さらに特定のカリウムイオンおよび鉛イオンを含むゼオライト吸着剤がDCB異性体混合物からm-DCBを分離回収するのに優れていることを見出した。即ち、カリウムイオンおよび鉛イオンを式(1)

【数5】

型ゼオライトと呼称している。yは水和の程度による。

【0014】本発明で用いる吸着剤の場合、Mはカリウムイオンおよび鉛イオンを必須成分として含む。カリウムイオンと鉛イオンの比は $2[Pb^{2+}] / (2[Pb^{2+}] + [K^+])$ で表して、5～30当量%の範囲であり、好ましくは15～30当量%である。

【0015】本発明の方法でm-ジクロロベンゼンを吸着分離するための技術は、いわゆるクロマト分取法であってもよいし、またこれを連続化した擬似移動床による吸着分離法でも良い。擬似移動床の場合、m-ジクロロベンゼンは最も吸着され難い物質としてラフィネート流れ中に回収される。

【0016】擬似移動床による連続的吸着分離技術は、基本的操作として次に示す吸着操作、濃縮操作、脱着操作および脱着剤回収操作を連続的に循環して実施される。

【0017】(1) 吸着操作

DCB異性体混合物が吸着剤と接触し、o-DCBおよびp-DCBから成る強吸着成分が選択的に吸着され、弱吸着成分である高純度のm-DCBが、ラフィネート流れとして後述する脱着剤とともに回収される。

【0018】(2) 濃縮操作

強吸着成分を選択的に吸着した吸着剤は、後で述べるエクストラクトの一部と接触させられ、吸着剤上に残存している弱吸着成分が追い出され強吸着成分が濃縮される。

【0019】(3) 脱着操作

濃縮された強吸着成分を含む吸着剤は、脱着剤と接触させられ強吸着成分が吸着剤から追い出され、脱着剤とともにエクストラクト流れとして回収される。

【0020】(4) 脱着剤回収操作

実質的に脱着剤のみを吸着した吸着剤は、ラフィネート

流れの一部と接触させられ該吸着剤に含まれる脱着剤の一部が脱着剤回収流れとして回収される。

【0021】上記、擬似移動床による吸着分離操作を模式的に示したのが図1である。吸着剤を充填した吸着室1～12が連続的に循環して連絡されている。13～17はそれぞれ脱着剤供給ライン、エクストラクト抜き出しライン、異性体混合物供給ライン、ラフィネート抜き出しライン、脱着剤回収ラインである。また、バルブ18は閉じている。第1図に示した吸着室の配置状態では、吸着室1～4が脱着操作、5～7が濃縮操作、8～10が吸着操作、11～12が脱着剤回収操作を実施している。

【0022】一定時間間隔ごとに、吸着室1～12を第1図の時計回り方向に吸着室一室分だけそれぞれ移動させる。従って、次の吸着室の配置状態は、例えば1が12に、11が10に、8が7に、5が4にそれぞれ移動している。

【0023】これらの吸着分離法に使用される脱着剤には、脱着剤存在下で吸着剤の分離性能を損なわないこと、吸着剤に吸着したDCBを効率よく脱着出来るこ

(A成分の重量分率/B成分の重量分率)。

$$\alpha_{A/B} =$$

... (5)

(A成分の重量分率/B成分の重量分率)。

ここで、A、BはDCB異性体の一種を示し、Sは吸着相を、Lは吸着相と平衡状態にある液相を示す。

【0028】上記吸着選択率($\alpha_{A/B}$)の値が1より大きい時A成分が選択的に吸着され、1より小さい時はB成分が選択的に吸着される。また、上記吸着選択率(α)の値が1より大きい吸着剤、あるいは1より小さく0に近い吸着剤ほどAとBの吸着分離が容易になる。また、Aが脱着剤(以下、"DES"と略す)であり、BがDCB異性体間で最大吸着強さを示すDCBである場合、 $\alpha_{DCB/DES}$ の値は1に近い程好ましい。1著しく大きい時には吸着されたDCBを十分に脱着出来ない。一方、1より著しく小さい時には、脱着剤が吸着剤に強く吸着され、次に吸着されるDCBの吸着が充分に出来ない。

【0029】実施例1～5

K-Y型ゼオライト成型体の調製

シリカ/アルミナ比が5.5であるNa-Y型ゼオライト(東ソー社製)粉末100重量部にアルミナゾル(日産化学製、 Al_2O_3 含量10重量%)を8重量部(Al_2O_3 換算)、アルミナゲル(触媒化成製、 Al_2O_3 含量70重量%)を7重量部(Al_2O_3 換算)および湿潤換算で約50重量%になるように蒸留水を加え約1時間混練りし、0.4mmφの開孔径を有するスクリーンから押し出した。120℃で1晩乾燥後、500℃で2時間焼成してNa-Y成型体を得た。

と、およびDCBと容易に分離できること等の特性が要求される。このような特性を満足する脱着剤としては、種々のアルキル置換及び/またはハロゲン置換芳香族化合物が利用できるが、中でもDCBが好ましい。DCBには異性体が6種類存在するが中でも特に3,4-DCB、2,3-DCBが好ましく用いられる。

【0024】吸着分離の操作条件としては、温度は室温から350℃、好ましくは50から250℃であり、また圧力は大気圧から5MPa、好ましくは大気圧から4MPaである。吸着は気相でも液相でも実施され得るが、操作温度を低くして原料供給物または脱着剤の好ましくない副反応を抑制するためにも液相で実施するのが好ましい。

【0025】

【実施例】以下に、本発明を実施例をもって説明する。

【0026】実施例では、吸着剤の吸着性能を式(5)の吸着選択率(α)で表す。

【0027】

【数6】

【0030】Na-Y成型体を硝酸カリウム(和光純薬製)を10重量%含む水溶液で固液比5(1/kg)、80℃で1時間カリウムイオン交換した。カリウムイオン交換後、蒸留水で固液比5(1/kg)、80℃で1時間水洗した。この操作を5回繰り返した後、蒸留水で水洗を5回行った。カリウムイオン交換率は97.8%であった。

【0031】Pb-K-Y型ゼオライト吸着剤の調製
上記K-Y型ゼオライト成型体を所定量の鉛イオンを含む硝酸鉛(和光純薬製)水溶液で1回鉛イオン交換し、その後5回水洗を行った。120℃で一晩乾燥し、500℃で2時間焼成し、各種Pb-K-Y型ゼオライト吸着剤を調製した。

【0032】吸着選択率の測定

内容積5mlのオートクレーブ内に吸着剤2gと供給原料3gを充填し、130℃で30分間、時々攪拌しながら放置した。使用した供給原料液組成は次のとおりであった。

【0033】n-ノナン:p-DCB:m-DCB:o-DCB:3,4-DCB=5:10:20:20:50(重量比)

その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

表1

	$2[Pb^{2+}]/\{2[Pb^{2+}]+[K^+]\}$	α o-DCB/m-DCB	α p-DCB/m-DCB	α o-DCB/3,4-DCT
実施例1	7 当量%	2.00	1.55	1.88
実施例2	12	2.05	1.60	1.93
実施例3	16	2.18	1.62	1.95
実施例4	25	2.22	1.67	1.90
実施例5	28	2.01	1.66	1.29
比較例1	0	2.00	1.42	1.37
比較例2	32	1.92	1.67	1.24

【0035】実施例6

実施例4で調製したPb-K-Y型ゼオライト吸着剤
 $(2[Pb^{2+}]/(2[Pb^{2+}]+[K^+]))=25$ 当
 量%)を用いて、吸着選択率を次の供給原料を用いて測
 定した。

【0036】n-ノナン：p-DCB：m-DCB：o-
 -DCB：2,3-DCT=5：10：20：20：5
 0（重量比）

この時の吸着選択率は次のとおりであった。

【0037】 $\alpha_{o-DCB/m-DCB}=1.88$ 、 $\alpha_{p-DCB/m-DCB}$
 $=1.94$ 、 $\alpha_{o-DCB/DES}=1.52$

比較例1～2

実施例1と同様にしてK-Y型ゼオライト吸着剤とPb-
 K-Y型ゼオライト吸着剤を調製し吸着選択率を実施
 例1と同様にして調べた結果を表1に示す。

【0038】実施例1～5と比較例1～2を比較する
 と、本発明に基づく吸着剤は $\alpha_{o-DCB/m-DCB}$ または $\alpha_{p-DCB/m-DCB}$ が向上していることがわかる。

【0039】実施例6から脱着剤を2,3-DCTにす
 ると $\alpha_{p-DCB/m-DCB}$ が向上することがわかる。

【0040】実施例7～8、比較例3

吸着剤上での脱着剤の反応性を調べた。内容積5mlの
 オートクレーブ内に吸着剤2gと3,4-DCT3gを
 充填し、250℃で24時間、時々攪拌しながら放置し
 た。その後、液成分をFID検出器付きのガスクロマト
 グラフィーでビフェニール誘導体を分析した。その結果
 を表2に示す。

【0041】

【表2】

表2

	$2[Pb^{2+}]/\{2[Pb^{2+}]+[K^+]\}$	ビフェニール誘導体
実施例7	16 当量%	73 ppm
実施例8	25	96
比較例3	32	150

【0042】表2から $2[Pb^{2+}]/(2[Pb^{2+}]+[K^+])$ が32当量%以上になると3,4-DCTが
 反応して生成したビフェニール誘導体が増大することが
 わかる。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、o、mおよびp-ジク
 ロロベンゼンを含むジクロロベンゼン異性体混合物から
 m-ジクロロベンゼンを効率よく、高純度で分離回収す

ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施態様である擬似移動床による吸着分離操作を模式的に示す図である。

【符号の説明】

1～12：吸着室

13：脱着剤供給ライン

14：エクストラクト抜き出しライン

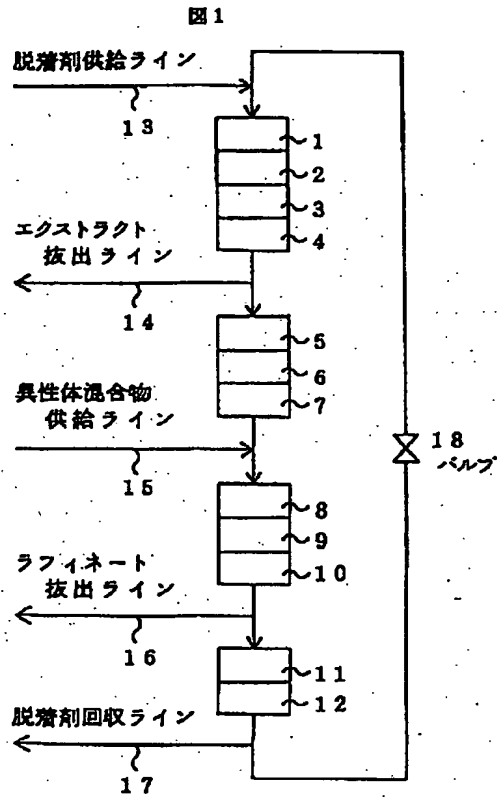
15：異性体混合物供給ライン

16：ラフィネート抜き出しライン

17：脱着剤回収ライン

18：バルブ

【図1】



1～12：吸着室